

537, 497

Rec'd PCT/PTO 03 JUN 03
(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年7月1日 (01.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/055096 A1

(51) 国際特許分類: C08G 73/10, C08L 79/08, C08J 3/12

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008728

(22) 国際出願日: 2003年7月9日 (09.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-363973
2002年12月16日 (16.12.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 本町4丁目1番8号 Saitama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中西 八郎 (NAKANISHI, Hachiro) [JP/JP]; 〒980-0813 宮城県 仙台市 青葉区米ヶ袋1-3-2-405 Miyagi (JP). 笠井均 (KASAI, Hitoshi) [JP/JP]; 〒982-0003 宮城県 仙台市 太白区郡山6-5-10-505 Miyagi (JP). 三浦啓彦 (MIURA, Hirohiko) [JP/JP]; 〒980-0022 宮城県 仙台市 青葉区五橋2-10-1-612 Miyagi (JP). 及川英俊 (OIKAWA, Hidetoshi) [JP/JP]; 〒982-0003 宮城県 仙台市 太白区郡山6-5-13-503 Miyagi (JP). 岡田修司 (OKADA, Shuji) [JP/JP]; 〒982-0003 宮城県 仙台市 太白区郡山6-5-8-505 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 宮本晴視 (MIYAMOTO, Harumi); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門一丁目19番14号 邦楽ビル7階 Tokyo (JP).

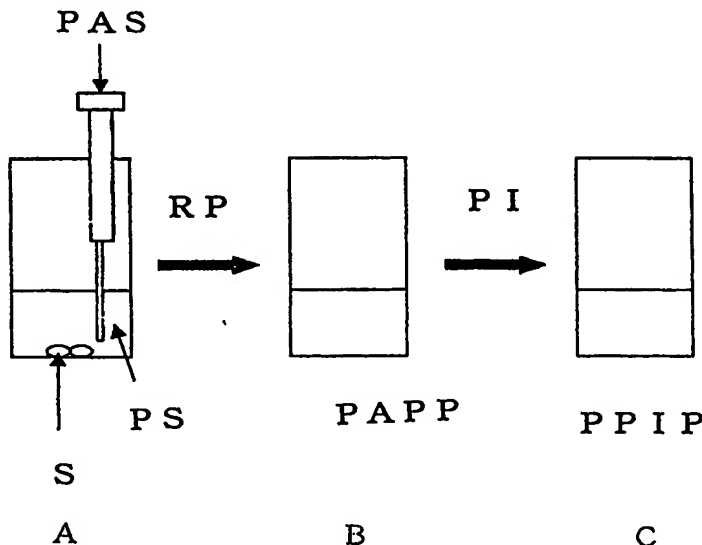
(81) 指定国 (国内): CA, US.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING FINE POROUS POLYIMIDE PARTICLE

(54) 発明の名称: 孔質性ポリイミド系微粒子の製造方法



(57) Abstract: A process for producing fine porous polyimide particles which comprises: dissolving a polyamic acid containing 0.5 to 80 wt.% alkali metal salt in a good solvent for polyamic acids in a concentration of 0.1 to 15 wt.%; adding the resultant polymer solution to a poor solvent selected from an aliphatic solvent, alicyclic solvent, aromatic solvent, CS₂, and mixture of two or more thereof and regulated so as to have a temperature of -20 to 60°C; controlling the temperature of the poor solvent to form fine porous polyamic acid particles which have a particle diameter of 50 to 10,000 nm and have been regulated so as to have a pore diameter of 20 to 500 nm and a porosity of 0.1 to 30% by changing the content or kind of the alkali metal salt; and then subjecting the particles to chemical imidization or thermal imidization or to chemical imidization and subsequent thermal imidization. The fine porous polyimide particles thus produced retain the pore diameter and porosity.

[続葉有]

WO 2004/055096 A1



(57) 要約:

0.5・80重量%のアルカリ金属塩を含有するポリアミド酸を0.1・15重量%の濃度でポリアミド酸の良溶媒に溶解したポリマー溶液を、脂肪族系溶剤、脂環式系溶剤、芳香族系溶剤、CS₂及びこれらの2種以上の混合物から選択され、温度を-20℃・60℃に制御した貧溶媒に注入して、前記貧溶媒の温度を制御して粒径が50nm・10000nmであり、前記アルカリ金属塩の含有量や種類により制御された20nm・500nmの孔径、0.1%・30%の孔率を有する孔質性ポリアミド酸微粒子を形成し、次いで化学イミド化または熱イミド化、若しくは化学イミド化した後、熱イミド化をすることにより、前記孔径及び孔率を保持した孔質性ポリイミド微粒子を製造する方法。

明 細 書

孔質性ポリイミド系微粒子の製造方法

技術分野

本発明は、アルカリ金属塩を所定量含有するポリアミド酸の溶液を、貧溶媒に注入して、再沈澱により孔質性ポリアミド酸微粒子を形成させ、前記孔質性ポリアミド酸微粒子をイミド化することにより、孔質性ポリイミド微粒子を再現性良く製造するに関する。

本明細書において、孔率とは、微粒子の表面積に対する孔の総面積の比率のことを言う。

背景技術

孔質性ポリイミド系微粒子は、ポリイミドが高い耐熱性、耐溶剤性、優れた絶縁性を有することから、触媒担体、ドラッグデリバリー、分離用フィルター、低誘電材料など様々な用途がある。また、ポリイミド系微粒子においては、形成された細孔がナノレベルの構造を取り、ナノレベルの粒径の種々の材料の鑄型として有用である。

従来孔質性のポリマー材料の作製には、スプレードライ法などが用いられている。しかしながら、前記方法は製造条件の制御、溶媒選択などが難しいという問題点があった。したがって、もっと簡易で、再現性の良いポリマー多孔質材料、特に前記化学的、物理的特性の優れた孔質性ポリイミド系微粒子が望まれている。

文献、Hyuck Jai Lee, Jongok Won, Hoosung Lee, Yong Soo

Kang, 「Solution properties of poly(amic acid)-NMP containing LiCl and their effects on membrane morphologies」 Journal of Membrane Science 196, 267-277 (2002) (文献1) には、LiCl のポリアミック酸-NMP 溶液への添加は溶液特性及び形成される膜の形態の両者に影響を及ぼすこと、LiCl 含有ポリアミック酸-NMP の溶液を用いてキャストイングにより形成された膜は、ポリマーがゲル化することにより大きな孔が生成しづらく、主としてスポンジ構造になること、また、LiCl の濃度の増加は膜の孔率（ポロシティー）が増大させることなどが記載されている。

一方、本発明者らは、ポリイミドナノ粒子の製造に再沈法という、ポリアミド酸溶液を前記溶液の溶媒と相溶性を持つ貧溶媒に注入する方法により、ナノメートルオーダーに制御されたポリアミド酸微粒子を作製した後、イミド化処理を施すことで、ポリイミドナノ粒子を生成させる方法を確立してきた（高分子学会年次大会の平成13年5月25日に、講演題目「IIIF08 再沈法によるポリイミド微粒子の作製」の研究報告、Polymer Preprint, Japan Vol.50, No.3, p 484、文献2）。前記再沈法によりポリイミドナノ粒子を生成させる中で一部孔質性ポリイミドナノ粒子が生成する場合があったが、極めて再現性が悪いものであった。

文献X.D.ZHOU, S.C.ZHANG, W.HUEBNER, P.D.OWNBY, 「Effect of the solvent on the particle morphology of spray dried PMMA」, JOURNAL of MATERIALS SCIENCE, Vol.36, 3759-3767 (2001) (文献3) には、スプレードライ法において、PMMAの溶剤としてアセトン／水の組み合わせを用いた場合とTHF／水の組み合わせを用いた場合では、前者ではポーラス粒子が形成され、後者ではハ

3

ニカム構造の粒子が形成されること、これは溶剤とP M M Aとの相互作用の違いに基づくことが記載されている。すなわち、形成される粒子の形態は使用する溶剤などにより左右されることに言及している。

本発明の課題は、前記スプレードライ法の不都合を取り除いた、簡易で、再現性の良い孔質性微粒子ポリマー、特に孔質性ポリイミド微粒子、特にナノ粒子を製造する方法を提供することである。前記課題を解決するために、本発明者らは、前記本発明者らが開発してきた前記ポリイミド微粒子、特にナノ粒子を製造する方法が適用できないか、鋭意検討する中で、2, 2-(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物と4, 4-ジアミノジフェニルエーテルとをN-メチルピロリドン(NMP)溶媒中でポリアミド酸を製造した後、所定量のLiClを配合したポリアミド酸溶液を調製し、前記ポリアミド酸の貧溶媒であるシクロヘキサン中またはCS₂を添加したシクロヘキサン混合液中に注入する再沈法を試みたところ、LiClの配合量に対応した孔質性(孔径、孔率などの特性)ポリアミド酸が形成され、該孔質性ポリアミド酸は化学イミド化により孔質性ポリイミド微粒子にすることが出来ることを見出し前記課題を解決することが出来た。

また、塩化物イオンを他のハロゲンイオン、硝酸イオンなどの他のアニオンに変えた場合においても同様に孔質性ポリイミドが形成されることが確認されている。特にLiBrはLiClと同等の特性を示すことが確認されている。また、リチウムイオンを他のアルカリ金属イオンに変えた場合も孔質性ポリイミドが形成される

ことが確認されている。

発明の開示

本発明は、（１）ポリアミド酸に対して０．５～８０重量％のアルカリ金属塩を含有するポリアミド酸を０．１～１５重量％の濃度で溶解したポリマー溶液を、脂肪族系溶剤、脂環式系溶剤、芳香族系溶剤、 CS_2 及びこれらの２種以上の混合物から選択され、温度を $-20^{\circ}C \sim 60^{\circ}C$ に制御した貧溶媒に注入することにより、前記貧溶媒の温度を制御して粒径が $50\text{ nm} \sim 10000\text{ nm}$ であり、前記アルカリ金属塩の含有量若しくは種類により制御された $20\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ の孔径、 $0.1\% \sim 30\%$ の孔率を有するポリアミド酸微粒子を形成し、次いで該ポリアミド酸粒子を化学イミド化または熱イミド化、若しくは化学イミド化した後、熱イミド化をすることにより、前記粒径分散性、孔径及び孔率を保持した孔質性ポリイミド微粒子を製造する方法である。好ましくは、（２）良溶媒として用いる有機溶媒が極性のアミド系溶媒である N,N -ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、 N -メチルピロリドン（ NMP ）またはこれらの２種以上の混合物であり、貧溶媒がデカリン、シクロヘキサン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、 CS_2 またはこれらの２種以上の混合物である前記（１）に記載の粒径分散性、孔径及び孔率のポリアミド酸微粒子を形成後、前記イミド化して、前記粒径分散性、孔径及び孔率を保持した孔質性ポリイミド微粒子を製造する方法であり、より好ましくは、（３）化学イミド化工程がアルカリ金属塩の含有量若しくは種類により制御された孔径、孔率のポリアミド酸微粒子分散液に、攪拌下、無水酢酸－ピリジン混合

溶媒を加えて完了することを特徴とする前記（１）または（２）に記載の孔質性ポリイミド微粒子を製造する方法であり、一層好ましくは、（４）ポリアミド酸の平均分子量（測定法、重量）が８０００～２２００００の範囲にある前記（１）、（２）または（３）に記載の孔質性ポリイミド微粒子を製造する方法である。

図面の簡単な説明

第１図は、本発明の孔質性ポリイミド微粒子の製造工程の概念図を示す。

第２図は、実施例１のポリアミド酸に対するＬｉＣｌの配合量がそれぞれ、５質量％（ａ）、１０質量％（ｂ）および２０質量％（ｃ）／ポリアミド酸（ＰＡＡ）となるように溶液を調製したで得られた孔質性ポリイミド微粒子ＳＥＭ写真である。

第３図は、実施例２のＣＳ₂を１０容積％（ａ）、２０容積％（ｂ）の加えたシクロヘキサン混合液に、２０重量％のＬｉＣｌを添加したポリアミド酸の溶液を注入して得られた孔質性ポリイミド微粒子のＳＥＭ写真である。

第４図は、実施例３のポリアミド酸溶液にＬｉＢｒ（ａ）、ＬｉＩ（ｂ）、ＬｉＮＯ₃（ｃ）、ＫＢｒ（ｄ）を配合量が２０質量％／ポリアミド酸となるように配合した溶液を調製し、該溶液をシクロヘキサンに注入して得られた孔質性ポリイミド微粒子ＳＥＭ写真である。

第５図は、実施例６のポリアミド酸溶液にＬｉＣｌを２０質量％／ポリアミド酸となるように配合量した溶液を、２０℃（ａ）、４０℃（ｂ）および（６０℃）で、１５００ｒｐｍの攪拌条件下で、

マイクロシリンジを用いて、シクロヘキサンに注入しで得られた孔質性ポリイミド微粒子SEM写真である。

発明を実施するための最良の形態

本発明をより詳細に説明する。

A. 本発明で孔質性ポリアミド酸微粒子を形成する再沈法は、溶液中にアルカリ金属塩が含有されている点を除いてポリアミド酸微粒子の製造に用いる方法と違いがない。再沈法の工程は第1図に示すとおりである。A、B工程で、貧溶媒PS中に、所定量のアルカリ金属塩を含有するポリアミド酸の溶液PASを注入し、再沈法RSによりアルカリ金属塩の含有量若しくは種類に対応した孔径及び孔率を保持した孔質性ポリアミド酸微粒子PAPPを得る。溶液注入の際の貧溶媒の攪拌は、攪拌子Sを100～3000rpmで回転して行うことが好ましいが、必ずしも必要ではない。また、作製した孔質性微粒子の分散向上のため、注入する溶液にはポリアクリル酸エステル系の中性高分子界面活性剤（アクリディック：大日本インキ製）を0.1重量%含有させることがあるが、必ずしも必要ではない。次いでC工程で無水酢酸／ピリジン混合溶媒を添加し、100～3000rpmの攪拌下で化学イミド化PIして、前記孔径及び孔率を保持した孔質性ポリイミド微粒子PIIPとする。イミド化工程は熱イミド化としても良いし、前記化学イミド化を施した後、熱イミド化を行っても良い。

B. ポリアミド酸（ポリアミック酸ともいう。）の溶剤としては、汎用の有機溶媒ならば使用でき、これらのものとして、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニ

トリル、アルコール系（メタノール、エタノール、イソプロパノールなど）、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン（NMP）などを挙げることができるが、極性のアミド系溶媒である前記N,N-ジメチルアセトアミド、NMP、ジメチルホルムアミドが好ましい。

ポリアミド酸の溶液濃度も生成する粒子サイズに影響する大きなファクターであり、特にポリアミド酸の分子量が大きいほど溶液濃度の影響が大きい。ポリアミド酸の濃度は0.1～15.0重量%程度が良く、分子量が大きい場合には0.5重量%前後が好ましい。また、4.0重量%と濃度が濃くなると、孔質性微粒子は凝集した。

C. 再沈法に使用される、前記ポリアミド酸の溶媒と相溶性を持ち前記ポリアミド酸の貧溶媒としては、ヘキサン（脂肪族系）、デカリン、シクロヘキサン（脂環式系）、ベンゼン、トルエン（芳香族系）、二硫化炭素、またはこれらの2種以上の混合溶媒を利用できるが、脂環式系溶媒及びこれと二硫化炭素の混合溶媒が好ましい。

D. 貧溶媒の温度は、室温程度の条件で十分であるが、温度条件を制御することで制御された粒径の孔質性ポリアミド酸微粒子を製造することが可能であり、30℃より低い温度の場合、孔質性ポリアミド酸微粒子の粒径が大きくなる傾向にあり、最大で10000nmの孔質性ポリアミド酸微粒子が生成された。

E. 本発明で使用されるポリイミドの分子量は、基本的には、孔質性ポリイミド微粒子の用途との関連で適宜選択できるが、所望の粒径の微粒子を安定的に製造するためには、平均分子量（重量）が8000～220000の範囲にあることが好ましい。

実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、この例示により本発明が限定的に解釈されるものではない。

実施例 1

2, 2 - (3, 4 - ジカルボキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン二無水物と 4, 4 - ジアミノジフェニルエーテルの重合により得られたポリアミド酸（分子量：68650）を 1.54 重量％で、NMP（前記アクリディック：0.1 重量％含有）に溶解させ、さらにポリアミド酸溶液に含有するポリアミド酸に対する LiCl の配合量がそれぞれ、5 質量％（a）、10 質量％（b）および 20 質量％（c）／ポリアミド酸となるように溶液を調製した後、前記溶液 0.1 ml を、室温下、1500 rpm の攪拌条件下で、マイクロシリンジを用いて、10 ml のシクロヘキサンに注入した。形成される孔質性ポリアミド酸微粒子の孔率は、前記 LiCl の配合量の増大に伴って大きくなった。

前記孔質性ポリアミド酸微粒子分散液にピリジン／無水酢酸のモル比が 1 / 1 の混合溶液 0.1 mL を攪拌下加えて、約 2 時間保持する化学イミド化が完了し、前記孔質性ポリアミド酸微粒子の孔質性を保った孔質性ポリイミド微粒子が得られた。孔質性ポリイミド微粒子の孔質性（孔径、粒径、孔率）を走査電子顕微鏡（SEM）観察した。結果を第 2 図に示す。

実施例 2

2, 2 - (3, 4 - ジカルボキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン二無水物と 4, 4 - ジアミノジフェニルエーテルの重合により得られたポリアミド酸（分子量：68650）を 1.54 重量％で、NMP（前記アクリディック：0.1 重

量%含有)に溶解させ、さらにポリアミド酸に対して20重量%のLiClを添加した後、前記溶液0.1mlを、室温下、1000rpmの攪拌条件下で、10容積%(a)、20容積%(b)のCS₂を加えたシクロヘキサン混合液(10ml)にマイクロシリンジを用いて注入した。形成される孔質性ポリアミド酸微粒子の粒径や孔率は、前記CS₂の配合量の増大に伴って小さくなった。

前記孔質性ポリアミド酸微粒子分散液にピリジン/無水酢酸のモル比が1/1の混合溶液0.1mLを、攪拌下加えて、約2時間保持する化学イミド化を施した後、250℃で3時間保持する熱イミド化を行うことにより、前記孔質性ポリアミド酸微粒子の孔質性を保ちつつ、イミド化が定量的に進行した孔質性ポリイミド微粒子が得られた。孔質性ポリイミド微粒子の孔質性(孔径、粒径、孔率)を走査電子顕微鏡(SEM)観察した。結果を第3図に示す。

実施例3

2, 2-(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物と4, 4-ジアミノジフェニルエーテルの重合により得られたポリアミド酸(分子量: 68650)を1.5重量%で、NMP(前記アクリディック: 0.1重量%含有)に溶解させた後、ポリアミド酸溶液に含有するポリアミド酸に対するLiBr(a)、LiI(b)、LiNO₃(c)、KBr(d)の配合量が20質量%/ポリアミド酸となるように溶液を調製し、前記溶液0.1mlを、室温下、1500rpmの攪拌条件下で、マイクロシリンジを用いて、10mlのシクロヘキサンに注入した。形成される孔質性ポリアミド酸微粒子の孔径や孔率は、前記アルカリ金属塩の種類により異なるが、全て孔質性ポリアミド酸微粒子が

認められた。特に、 LiNO_3 を使用した場合、孔径が最大500 nm程度となった。

前記孔質性ポリアミド酸微粒子分散液にピリジン／無水酢酸のモル比が1／1の混合溶液0.1 mLを攪拌下加えて、約2時間保持する化学イミド化が完了し、前記孔質性ポリアミド酸微粒子の孔質性を保った孔質性ポリイミド微粒子が得られた。孔質性ポリイミド微粒子の孔質性（孔径、粒径、孔率）を走査電子顕微鏡（SEM）観察した。結果を第4図に示す。

実施例4

2, 2-（3, 4-ジカルボキシフェニル）-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物と4, 4-ジアミノジフェニルエーテルの重合により得られた、様々な分子量（8000、48000、69000、93000、220000）のポリアミド酸を1.54重量％で、NMP（前記アクリディック：0.1重量％含有）に溶解させ、さらにポリアミド酸溶液に含有するポリアミド酸に対する LiCl の配合量が20質量％／ポリアミド酸となるように溶液を調製した後、前記溶液0.1 mLを、室温下、1500 rpmの攪拌条件下で、マイクロシリンジを用いて、10 mLのシクロヘキサンに注入した。

前記孔質性ポリアミド酸微粒子分散液にピリジン／無水酢酸のモル比が1／1の混合溶液0.1 mLを攪拌下加えて、約2時間保持する化学イミド化が完了し、前記孔質性ポリアミド酸微粒子の孔質性を保った孔質性ポリイミド微粒子が得られた。孔質性ポリイミド微粒子の孔質性（孔径、粒径、孔率）を走査電子顕微鏡（SEM）観察した結果、使用するポリアミド酸の平均分子量が低いとき、粒

径と孔率が微小化する傾向が認められた。

実施例 5

ピロメリック酸二無水物と 4, 4-オキシジアニリンの重合により得られたポリアミド酸（分子量：120000）を 0.1～15.0 重量％で、NMP/DMF（1：1 混合）に溶解させ、さらにポリアミド酸溶液に含有するポリアミド酸に対する LiCl の配合量が 20 質量％／ポリアミド酸となるように溶液を調製した後、前記溶液 0.1 ml を、室温下、1500 rpm の攪拌条件下で、マイクロシリンジを用いて、10 ml のシクロヘキサンに注入した。

前記孔質性ポリアミド酸微粒子分散液にピリジン／無水酢酸のモル比が 1／1 の混合溶液 0.1 ml を攪拌下加えて、約 2 時間保持する化学イミド化が完了し、前記孔質性ポリアミド酸微粒子の孔質性を保った孔質性ポリイミド微粒子が得られた。孔質性ポリイミド微粒子の孔質性（孔径、粒径、孔率）を走査電子顕微鏡（SEM）観察した結果、使用するポリアミド酸溶液の濃度が低いとき、粒径と孔径が微小化し、孔率も減少する傾向が認められた。また、ポリアミド酸溶液の濃度が 4.0 重量％を越えると、孔質性微粒子は凝集した。

実施例 6

2, 2-（3, 4-ジカルボキシフェニル）-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物と 4, 4-ジアミノジフェニルエーテルの重合により得られたポリアミド酸（分子量：68650）を 1.54 重量％で、NMP（前記アクリディック：0.1 重量％含有）に溶解させ、さらにポリアミド酸溶液に含有するポリアミド酸に対する LiCl の配合量が 20 質量％／ポリアミド酸となる

1 2

ように溶液を調製した後、前記溶液 0.1 ml を、20℃ (a)、40℃ (b) 下、1500 rpm の攪拌条件下で、マイクロシリンジを用いて、10 ml のシクロヘキサンに注入した。また、上記と同様の条件で、ポリアミド酸に対する LiCl の配合量が 60 質量% の溶液 0.1 ml を、60℃ (c) 下、10 ml のシクロヘキサンに注入した。孔質性ポリアミド酸微粒子の粒径と孔径は、高温下で作製した場合の方が微小化し、最小値がそれぞれ 50 nm、20 nm 程度であった。

前記孔質性ポリアミド酸微粒子分散液にピリジン／無水酢酸のモル比が 1 / 1 の混合溶液 0.1 mL を攪拌下加えて、約 2 時間保持する化学イミド化が完了し、前記孔質性ポリアミド酸微粒子の孔質性を保った孔質性ポリイミド微粒子が得られた。孔質性ポリイミド微粒子の孔質性（孔径、粒径、孔率）を走査電子顕微鏡（SEM）観察した。結果を第 5 図に示す。

産業上の利用可能性

本発明の方法は、確立されたポリイミド微粒子を製造する再沈法技術を利用することにより、前記孔径、孔率、粒径などを制御して、利用目的に合致した孔質性ポリイミド微粒子を、再現性良く、容易に製造することができる産業上の利用可能性の高い技術を提供するものである。

1 3

請 求 の 範 囲

1. ポリアミド酸に対して0.5～80重量%のアルカリ金属塩を含有するポリアミド酸を0.1～15重量%の濃度で有機溶媒に溶解したポリマー溶液を、脂肪族系溶剤、脂環式系溶剤、芳香族系溶剤、 CS_2 及びこれらの2種以上の混合物から選択され、温度を $-20^{\circ}C \sim 60^{\circ}C$ に制御した貧溶媒に注入して、前記貧溶媒の温度を制御して粒径が $50\text{ nm} \sim 10000\text{ nm}$ であり、前記アルカリ金属塩の含有量若しくは種類により制御された $20\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ の孔径、0.1%～30%の孔率を有するポリアミド酸微粒子を形成し、次いで該ポリアミド酸粒子を化学イミド化または熱イミド化、若しくは化学イミド化した後、熱イミド化をすることにより、前記孔径及び孔率を保持した孔質性ポリイミド微粒子を製造する方法。

2. 良溶媒として用いる有機溶媒が極性のアミド系溶媒であるN,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンまたはこれらの2種以上の混合物であり、貧溶媒がデカリン、シクロヘキサン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、 CS_2 またはこれらの2種以上の混合物である請求の範囲1に記載の孔径及び孔率の孔質性ポリアミド酸微粒子を形成後、前記化学イミド化して、前記粒径分散性、孔径及び孔率を保持した孔質性ポリイミド微粒子を製造する方法。

3. 化学イミド化工程がアルカリ金属塩の含有量若しくは種類により制御された孔径、孔率のポリアミド酸微粒子分散液に、攪拌下、無水酢酸-ピリジン混合溶媒を加えて完了する請求の範囲1

1 4

に記載の孔質性ポリイミド微粒子を製造する方法。

4. 良溶媒として用いる有機溶媒が極性のアミド系溶媒であるN, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンまたはこれらの2種以上の混合物であり、貧溶媒がデカリン、シクロヘキサン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、CS₂またはこれらの2種以上の混合物であり、化学イミド化工程がアルカリ金属塩の含有量若しくは種類により制御された孔径、孔率のポリアミド酸微粒子分散液に、攪拌下、無水酢酸-ピリジン混合溶媒を加えて完了する請求の範囲1に記載の孔径及び孔率の孔質性ポリアミド酸微粒子を形成後、前記化学イミド化して、前記粒径分散性、孔径及び孔率を保持した孔質性ポリイミド微粒子を製造する方法。

5. ポリアミド酸の平均分子量（測定法、重量）が8000～220000の範囲にある請求の範囲1に記載の孔質性ポリイミド微粒子を製造する方法。

6. 良溶媒として用いる有機溶媒が極性のアミド系溶媒であるN, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンまたはこれらの2種以上の混合物であり、貧溶媒がデカリン、シクロヘキサン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、CS₂またはこれらの2種以上の混合物であり、ポリアミド酸の平均分子量（測定法、重量）が8000～220000の範囲にある請求の範囲1に記載の孔径及び孔率の孔質性ポリアミド酸微粒子を形成後、前記化学イミド化して、前記粒径分散性、孔径及び孔率を保持した孔質性ポリイミド微粒子を製造する方法。

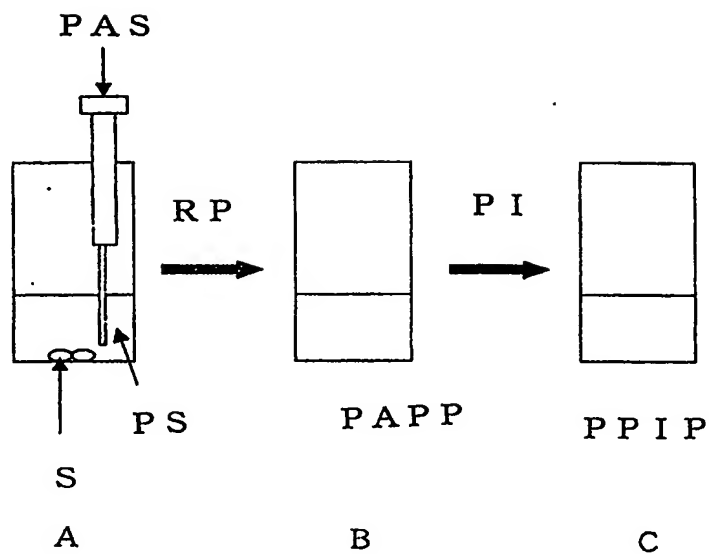
7. 良溶媒として用いる有機溶媒が極性のアミド系溶媒である

1.5

N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンまたはこれらの2種以上の混合物であり、貧溶媒がデカリン、シクロヘキサン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、CS₂またはこれらの2種以上の混合物であり、ポリアミド酸の平均分子量（測定法、重量）が8000～220000の範囲にあり、化学イミド化工程がアルカリ金属塩の含有量若しくは種類により制御された孔径、孔率のポリアミド酸微粒子分散液に、攪拌下、無水酢酸-ピリジン混合溶媒を加えて完了する請求の範囲1に記載の孔径及び孔率の孔質性ポリアミド酸微粒子を形成後、前記化学イミド化して、前記粒径分散性、孔径及び孔率を保持した孔質性ポリイミド微粒子を製造する方法。

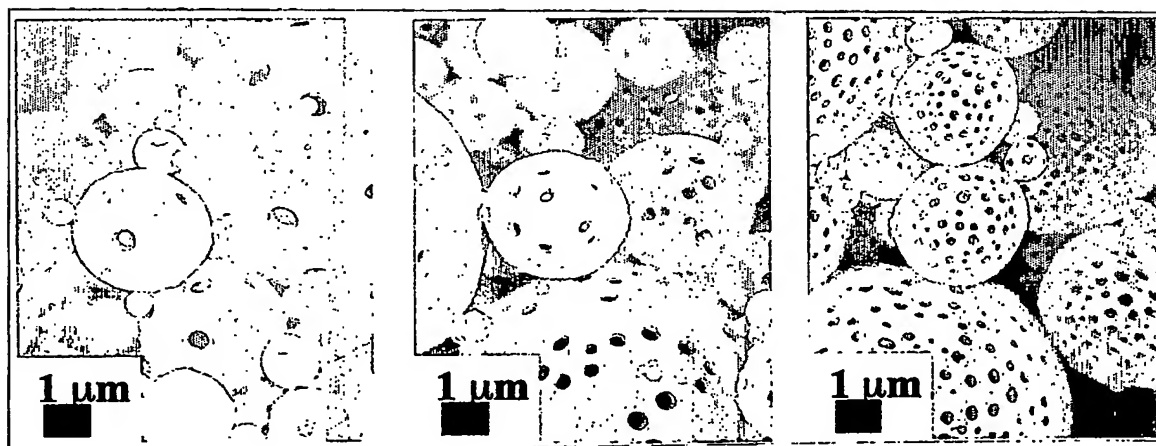
1 / 2

第 1 図



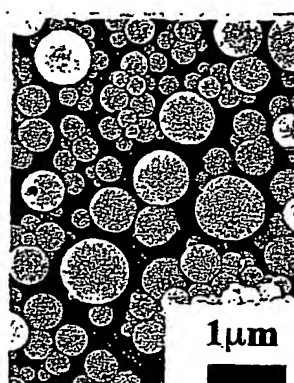
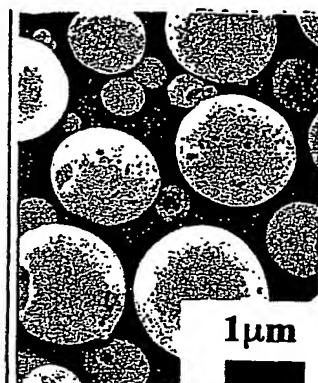
第 2 図

(a) 5%質量%LiCl (b) 10%質量%LiCl (c) 20%質量%LiCl
/PAA /PAA /PAA



2 / 2

第 3 図

(a) 10容積%CS₂(b) 20容積%CS₂

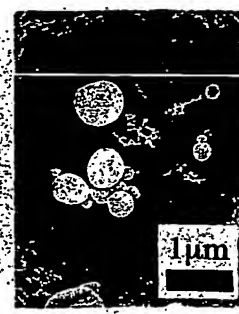
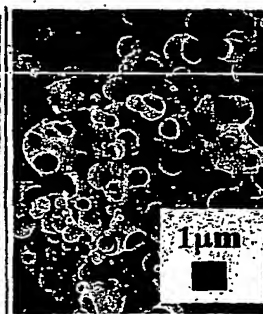
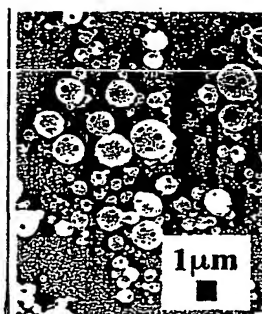
第 4 図

(a) LiBr

(b) LiI

(c) LiNO₃

(d) KBr

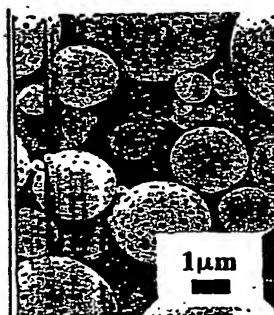


第 5 図

(a) 20℃

(b) 40℃

(c) 60℃



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08728

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G73/10, C08L79/08, C08J3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G73/00-73/26, C08L79/00-79/08, C08J3/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CSJ: The Chemical Society of Japan, CSJ: The Chemical Society of Japan Dai 82 Shuki Nenkai (2002), Kagaku Kankeigaku Kyokai Rengo Kyogikai Kenkyu Happyokai, Rengo Toronkai Godo Taikai, Koen Yokoshu, 2002 nen, 2B7-10	1-7
A	JP 11-140185 A (Unitika Ltd.), 25 May, 1999 (25.05.99), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 4-272934 A (Toray Industries, Inc.), 29 September, 1992 (29.09.92), Full text (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 August, 2003 (06.08.03)

Date of mailing of the international search report
19 August, 2003 (19.08.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08728

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 49-62552 A (Showa Electric Wire & Cable Co., Ltd.), 18 June, 1974 (18.06.74), Full text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08G73/10, C08L79/08, C08J3/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08G73/00-73/26, C08L79/00-79/08, C08J3/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	日本化学会、日本化学会第82秋季年会 (2002)、化学関係学 協会連合協議会研究発表会、連合討論会合同大会、講演予稿集、2 002年、2B7-10	1-7
A	JP 11-140185 A (ユニチカ株式会社) 1999. 0 5. 25、全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 4-272934 A (東レ株式会社) 1992. 09. 2 9、全文 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 08. 03

国際調査報告の発送日

19.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

辰巳 雅夫



4J

2941

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 49-62552 A (昭和電線電纜株式会社) 1974. 06. 18、全文 (ファミリーなし)	1-7